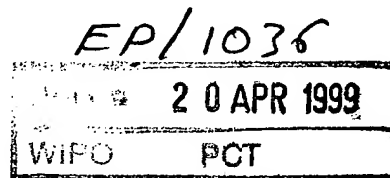


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EU



Bescheinigung

Die Degendorfer Werft und Eisenbau GmbH in Degendorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Röhrenreaktor für katalytische Reaktionen"

am 18. Februar 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol B 01 J 8/06 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 9. Februar 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Jerofsky

Aktenzeichen: 198 06 810.7

Röhrenreaktor für katalytische Reaktionen

Die Erfindung betrifft einen Röhrenreaktor für katalytische Reaktionen gemäß Gattungsbegriff des Patentanspruchs 1.

Derartige Reaktoren weisen regelmäßig ein innerhalb eines Reaktormantels von einem Wärmeträger umspültes Kontaktrohrbündel, das sich zwischen einem reaktionsgaseintrittsseitigen und einem reaktionsgasaustrittsseitigen Rohrboden erstreckt, sowie die beiden Rohrböden stirnseitig überspannende Gaseintritts- bzw. Gasaustrittshauben auf. Das zur Reaktion zu bringende Prozeßgas, im allgemeinen ein Gasgemisch, wird über die Gaseintrittshaube in die eine Katalysatormasse enthaltenden Kontaktrohre eingeleitet und nach Passieren derselben über die Gasaustrittshaube aus dem Reaktor abgeführt. Dabei kann sich der Gaseintritt oberseitig oder unterseitig befinden und der Wärmeträger gesamtheitlich gesehen im Gleich- oder Gegenstrom in bezug auf den Prozeßgasstrom durch den Reaktor hindurchtreten. Auch kann der Reaktor, wie etwa in DE 22 01 528 C, Fig. 5, gezeigt, mehrstufig ausgebildet sein.

Gewöhnlich wird der Prozeßgasstrom aus zwei oder mehreren erst kurz vor Eintritt in den Reaktor, d.h. dessen Gaseintrittshaube, zusammengeführten Stoffströmen erhalten. Dabei kann es, vor allem in unmittelbarer Nähe des gewöhnlich verhältnismäßig heißen Rohrbodens, zu für den Prozeß schädlichen Nebenreaktionen, ja sogar Zündungen und Deflagrationen kommen. Beispiele derartiger

Reaktionsprozesse sind die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid, Acrolein und Acrylsäure.

Im Versuch, solche Nebenreaktionen zu verhindern, hat man in die Gaseintrittshaube bereits Schüttungen aus keramischen Materialien oder ein Drahtmattengeflecht eingebracht. Ferner hat man versucht, da am gaseintrittsseitigen Rohrboden im Bereich der Rohrmündungen gewöhnlich die höchsten Temperaturen auftreten, diese Rohrmündungen durch eingesetzte Tüllen wärmeisulieren. All diese Maßnahmen haben sich jedoch letztendlich nicht als wirkungsvoll oder zumindest als zuverlässig im Sinne einer Vermeidung der vorausgehend angesprochenen Nebenreaktionen erwiesen.

Von daher liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Röhrenreaktor gemäß Gattungsbegriff so auszubilden, daß Nebenreaktionen innerhalb der Gaseintrittshaube, wie vor allem Zündungen und Deflagrationen, zuverlässig unterbunden werden.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß maßgeblich durch das Kennzeichnungsmerkmal des Anspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche geben darüber hinausgehend vorteilhafte Ausgestaltungsmöglichkeiten an.

Die betreffende Wärmeisolationsschicht an dem gaseintrittsseitigen Rohrboden bewirkt, gaseintrittsseitig, daß das eintretende Prozeßgas von dem heißen Rohrboden ferngehalten wird, und auf der Seite des die Kontaktrohre umspülenden Wärmeträgers, daß der Rohrboden im Verhältnis zu diesem Wärmeträger kühl gehalten wird.

Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsbeispiele des betreffenden Röhrenreaktors anhand der Zeichnungen genauer beschrieben. Dabei zeigt

Fig. 1 einen schematischen Längsschnitt durch einen erfindungsgemäßen Röhrenreaktor in einer ersten Ausführungsform samt anschließenden Elementen,

Fig. 2 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines ebensolchen Röhrenreaktors, jedoch mit einer Variante,

Fig. 3 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines Röhrenreaktors wie aus Fig. 1, jedoch mit einer anderen Variante,

Fig. 4 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines erfindungsgemäßen Röhrenreaktors in einer anderen Ausführungsform,

Fig. 5 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines erfindungsgemäßen Röhrenreaktors in einer weiteren Ausführungsform und

Fig. 6 einen schematischen Längsschnitt durch den gaseintrittsseitigen Endabschnitt eines erfindungsgemäßen Röhrenreaktors in noch einer weiteren Ausführungsform.

Soweit in den einzelnen Figuren ohne weiteres vergleichbare Elemente auftreten, sind diese mit den gleichen Bezugszahlen bezeichnet.

Der in Fig. 1 dargestellte Röhrenreaktor 2 weist in insoweit üblicher Weise ein vertikales, sich von einem gaseintrittsseitigen Rohrboden 4 zu einem gasaustrittsseitigen Rohrboden 6 erstreckendes Rohrbündel 8 innerhalb eines zylindrischen Reaktormantels 10 auf, an dem die beiden Rohrböden 4 und 6 abgedichtet angebracht sind. Der gaseintrittsseitige Rohrboden 4 ist von einer Gaseintrittshaube 12 und der gasaustrittsseitige Rohrboden 6 von einer Gasaustrittshaube 14 überspannt, die wiederum an dem jeweiligen Rohrboden abgedichtet angebracht ist. Die einzelnen Rohre, wie z.B. 16, des Rohrbündels 8 enthalten eine gasdurchlässige Katalysatormasse. Das damit zur Reaktion zu bringende Reaktions- oder Prozeßgas gelangt über eine Gaszuführungsleitung 18 in die Gaseintrittshaube 12, während das durch das Rohrbündel 8 hindurchgetretene, zur Reaktion gekommene Prozeßgas aus der Gasaustrittshaube 14 über eine Gasabführungsleitung 20 abgezogen wird. Den Reaktormantel 10 umgebende Ringkanäle 22 und 24 in der Nähe der beiden Rohrböden 4 und 6 ermöglichen die Zuführung bzw. Abführung eines zumindest im Betrieb des Reaktors flüssigen Wärmeträgers in den bzw. aus dem Reaktormantel 10, wo es die einzelnen Rohre, wie z.B. 16, des Rohrbündels 8 von außen umspült, um Reaktionswärme abzuführen. Dabei kann die Strömung des Wärmeträgers, wie gezeigt, durch zweierlei Leitbleche 26 bzw. 28 in gewünschter Weise geführt und ggf. auch über den Reaktormantelquerschnitt verteilt werden. Der über den Ringkanal 22 aus dem Reaktormantel 10 abgezogene Wärmeträger wird durch eine Pumpe 30 dem Reaktormantel 10 über den Ringkanal 24 wieder zugeführt, wobei ein steuerbarer Teilstrom vermittels Zweigleitungen 32 und 34 über einen (nicht dargestellten) Kühler geführt wird.

Das über die Gaszuführungsleitung 18 dem Reaktor zugeführte Prozeßgas setzt sich (in diesem Fall) aus zwei Stoffströmen 36 und 38 zusammen, die, über Wärmetauscher 40 bzw. 42 vorgewärmt, in einem Mischer 44 gemischt werden, um als das vorerwähnte Prozeßgas durch die Gaszuführungsleitung 18 der Gaseintrittshaube 12 zugeführt zu werden.

In manchen Fällen ist das zugeführte Prozeßgas als solches bereits sehr reaktionsträchtig, insbesondere wenn es mit heißen Flächen in Berührung kommt, und innerhalb des unter der Gaseintrittshaube 12 befindlichen Raumes bildet normalerweise der Rohrboden die heißeste Fläche. Aus diesem Grunde sieht die Erfindung vor, den Rohrboden 4 wärmezuisolieren, sei es gegenüber dem das Rohrbündel 8 umspülenden Wärmeträger, wie beispielsweise in Fig. 1 gezeigt, sei es gegenüber dem eintretenden Prozeßgas, wie in Fig. 3 gezeigt, oder beidem. Im einen Fall bewirkt die Isolierung, daß der Rohrboden vergleichsweise kühl gehalten wird, im anderen, daß das Prozeßgas daran gehindert wird, mit dem heißen Rohrboden in Berührung zu kommen.

Gemäß den Figuren 1, 2 und 3 besteht die wärmeträgerseitig auf den Rohrboden 4 aufgetragene Wärmeisolationsschicht 46 beispielsweise aus Keramik, etwa einer Glasfritte, oder einem entsprechend wärmefesten Feststoff und umschließt die einzelnen Rohre, wie z.B. 16, ebenso dicht, wie sie sich an den Reaktormantel 10 anschließt. Während die Wärmeisolationsschicht 46 nach Fig. 1 eine gleichmäßige Dicke besitzt, nimmt ihre Dicke nach Fig. 2 zur Mitte hin zu unter der Annahme, daß der Rohrboden dort normalerweise die höchste Temperatur aufweist.

Es versteht sich, daß bei anderer Temperaturverteilung das Profil der Wärmeisolationsschicht, wie z.B. 46, auch eine andere Form annehmen kann. So kann etwa die Wärmeisolationsschicht 46, wie in Fig. 3 gezeigt, am Rand des Rohrbodens 4 entlang der Innenwand des Reaktormantels 10 einen Kragen 48 aufweisen, um den Temperaturgradienten am Anschluß des Reaktormantels an den kühleren Rohrboden und damit Temperaturspannungen gering zu halten. Auch kann, wie gleichfalls aus Fig. 3 ersichtlich, die Dicke der Wärmeisolationsschicht 46 im Bereich rohrfreier Zonen des Reaktors eine andere, in der Regel eine größere als im Rohrbereich sein, um so der dort normalerweise stärkeren Erwärmung des Rohrbodens Rechnung zu tragen. Sodann ist es denkbar, anstatt die Dicke oder nur die Dicke der Wärmeisolationsschicht deren Zusammensetzung zu variieren, sei es durch Variation des Mengenverhältnisses ihrer Komponenten, sei es durch die Wahl völlig unterschiedlicher Materialien. Auch kann sich die Wärmeisolationsschicht, wie z.B. 46, auf Teilbereiche des Rohrbodens, so etwa rohrfreie Zonen oder den Randbereich des Rohrbodens am Übergang zum Reaktormantel 10, beschränken.

Entsprechendes gilt auch für die gaseintrittsseitig auf den Rohrboden aufgebrachte Wärmeisolationsschicht 50 nach Fig. 4. Sie unterscheidet sich von der Wärmeisolationsschicht 46 nach den Figuren 1 und 2 indessen dadurch, daß in ihr Durchbrechungen, wie z.B. 52, entsprechend und fluchtend mit dem Innenquerschnitt der einzelnen Rohre, wie z.B. 16, ausgespart sein müssen, um dem Prozeßgas ungehinderten Zutritt zu den Rohren zu gewähren.

Wie in Fig. 4 angedeutet kann die Gaseintrittshaube 12 zusätzlich zu der Isolierung des gaseintrittsseitigen Rohrbodens eine

Füllung 54 aus keramischem Material, einem Drahtmattengeflecht oder dergl. enthalten. Ferner kann die Gaseintrittshaube 12 aus Edelstahl hergestellt sein oder innenseitig eine reaktionshemmende Beschichtung tragen. Schließlich kann auch noch durch Politur ihrer Innenflächen die Anlagerung von verblasenem Katalysatorstaub aus den Rohren erschwert werden.

Fig. 5 zeigt, insofern ähnlich den Figuren 1 und 2, einen wärmeträgerseitig isolierten Rohrboden, 60. In diesem Fall allerdings besteht die Wärmeisolationsschicht aus einer gegenüber der Reaktionszone 62 des Reaktors abgeschlossenen Kammer 64. Die Kammer 64 besitzt übereinanderliegende Ein- und Auslässe 66 bzw. 68 für ein Kühlmittel sowie ein dazwischenliegendes Leitblech 70, welches das Kühlmittel zwingt, an dem Rohrboden 60 wie auch einer Trennscheibe 72 entlangzustömen, welche die Kammer 64 von der Reaktionszone 62 trennt. Durch die Trennscheibe 72 sind die Rohre, wie z.B. 16, eingedichtet hindurchgeführt.

Das betreffende Kühlmittel kann aus dem gleichen oder einem anderen Medium bestehen wie der Wärmeträger in der Reaktionszone 62. Im ersteren Fall kann es an geeigneter Stelle nach der Rückkühlung von dem Wärmeträgerkreislauf nach Fig. 1 abgezweigt werden. Auch spielen etwaige kleinere Undichtigkeiten an der Rohrdurchführung durch die Trennscheibe 72 keine entscheidende Rolle. Dennoch sollte in der Kammer 64 in bezug auf die Reaktionszone 62 etwa der gleiche Druck aufrechterhalten werden, um Leckströmungen an der Rohrdurchführung gering zu halten.

Indessen kann die Kammer 64 auch evakuiert oder mit einem unbeweglichen festen, flüssigen oder gasförmigen Wärmeisulationsmittel, wie z.B. Sand, Öl oder Luft gefüllt sein. Dabei kann ein

flüssiges oder gasförmiges Wärmeisolationmittel durch eine eingebaute Zellenstruktur an einer Zirkulation gehindert sein. Auf jeden Fall sollte das in der Kammer 64 verwendete Kühl- oder Wärmeisolationmittel ein solches sein, welches mit dem in der Reaktionszone 62 auftretenden Wärmeträger nicht zu reagieren vermag.

Derartige Kammern sind prinzipiell auf der Gaseintrittsseite ebenso wie auf der Wärmeträgerseite des gaseintrittsseitigen Rohrbodens anwendbar und können sich u.U. auch wiederum nur über Teilbereiche des Rohrbodens, etwa rohrfreie Zonen oder den Randbereich, erstrecken.

Nach Fig. 6 besteht eine wärmeträgerseitige Wärmeisolationsschicht 80 an einem gaseintrittsseitigen Rohrboden 82 lediglich aus einer durch Einbauten 84 in Form einer Waben- oder konzentrischen Ringstruktur strömungsberuhigten Zone des Wärmeträgers, der damit dort infolge des vom eintretenden Prozeßgas gekühlten Rohrbodens, gleichgültig ob der Reaktor im Gleichstrom oder Gegenstrom arbeitet, in der Regel eine geringere Temperatur annehmen wird als in der eigentlichen Reaktionszone. Dies gilt um so mehr, wenn die Kontaktrohre nicht bis zum Rohrboden hin mit Katalysator gefüllt werden.

Die Einbauten 84 können, müssen jedoch nicht unbedingt, wie in Fig. 6 gestrichelt angedeutet, durch eine Platte 86 abgedeckt sein, und ebenso können sie zum Rohrboden 82 hin abgedichtet sein.

Die Erfindung ist prinzipiell gleichermaßen anwendbar für exotherm wie endotherm arbeitende Reaktoren, auch Mehrstufenreakto-

ren wie etwa in DE 22 01 528 C, Fig. 5, gezeigt, und zwar unabhängig davon, ob sich der Gaseintritt oberseitig oder unterseitig befindet und der Wärmeträger im Gleich- oder Gegenstrom durch den Reaktor hindurchtritt.

Generell gilt, daß die am gaseintrittsseitigen Rohrboden auftretenden Rohrenden, falls wünschenswert, ganz oder teilweise von Katalysatormasse freigehalten oder mit einem inerten Material oder einer Mischung eines solchen mit Katalysatormaterial gefüllt sein können, um die Reaktionstemperatur in der Nähe des Rohrbodens zu begrenzen.

Patentansprüche

1. Röhrenreaktor (2) für katalytische Reaktionen, mit einem innerhalb eines Reaktormantels (10) von einem Wärmeträger umspülten Kontaktrohrbündel (8), das sich zwischen einem reaktionsgaseintrittsseitigen Rohrboden (2; 60; 82) und einem reaktionsgasaustrittsseitigen Rohrboden (6) erstreckt, mit die beiden Rohrböden stirnseitig überspannenden Gaseintritts- bzw. Gasaustrittshauben (12, 14) und mit reaktionshemmenden Mitteln im Bereich des reaktionsgaseintrittsseitigen Rohrbodens, dadurch **gekennzeichnet**, daß die reaktionshemmenden Mittel ganz oder teilweise aus einer die Rohrquerschnitte aussparenden Wärmeisolationsschicht (46; 50; 64; 80) auf zumindest einer der beiden Seiten des betreffenden Rohrbodens (4; 60; 82) bestehen.
2. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Wärmeisolationsschicht (46; 64; 80) zumindest vorwiegend wärmeträgerseitig an dem Rohrboden (4; 60; 82) angeordnet ist.
3. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Wärmeisolationsschicht (50) zumindest vorwiegend reaktionsgaseintrittsseitig an dem Rohrboden (4) angeordnet ist.
4. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Wärmeisolationsschicht (46; 50) eine örtlich variierende Dicke aufweist.

5. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Wärmeisolationsschicht (46; 50) eine örtlich variierende Zusammensetzung aufweist.
6. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß sich die Wärmeisolationsschicht (46; 50; 64; 80) auf Teilbereiche, wie z.B. rohrfreie Stellen oder den Randbereich des gaseintrittsseitigen Rohrbodens (2; 60; 82) beschränkt.
7. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Wärmeisolationsschicht (46; 50) zumindest teilweise aus Keramik, wie z.B. einer Glasfritte, oder einem entsprechend wärmefesten Feststoff besteht.
8. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Wärmeisolationsschicht zumindest teilweise aus einer Kammer (64) besteht.
9. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Kammer (64) ein festes, flüssiges oder gasförmiges Wärmeisulationsmaterial enthält.
10. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 9, dadurch **gekennzeichnet**, daß ein flüssiges oder gasförmiges Wärmeisulationsmaterial in der Kammer (64) durch in die Kammer eingebaute Strukturen an einer Zirkulation gehindert ist.

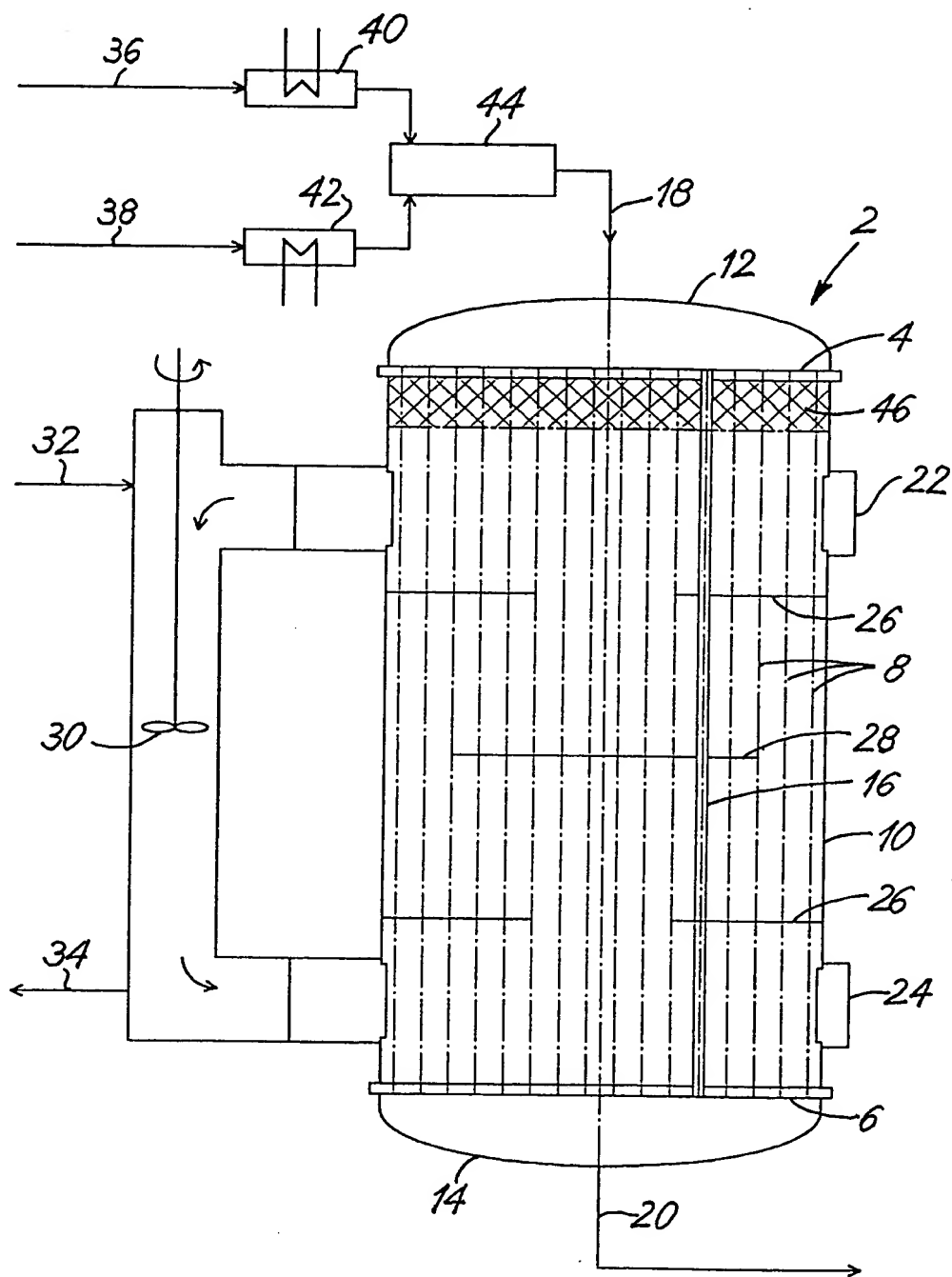
11. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 9, dadurch *gekennzeichnet*, daß ein flüssiges oder gasförmiges Kühlmittel durch die Kammer (64) hindurch umgewälzt wird.
12. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 11, dadurch *gekennzeichnet*, daß als flüssiges Kühlmittel ein Teilstrom des das Kontaktrohrbündel (8) umspülenden Wärmeträgers Verwendung findet.
13. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 8, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Kammer (64) evakuiert ist.
14. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Wärmeisolationsschicht (80) zumindest teilweise aus einer durch Einbauten (84), wie z.B. einer Waben- oder konzentrischen Ringstruktur, strömungsberuhigten Zone des Wärmeträgers besteht.
15. Röhrenreaktor (2) nach Anspruch 14, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Einbauten (84) zumindest auf ihrer dem Rohrboden (82) abgekehrten Seite abgedeckt, vorzugsweise abgedichtet, sind.
16. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Gaseintrittshaube (12) aus Edelstahl besteht.
17. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Innenwand der Gaseintrittshaube (12) poliert ist oder eine reaktionshemmende Beschichtung aufweist.

18. Röhrenreaktor (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch *gekennzeichnet*, daß die Gaseintrittshaube (12) eine gasdurchlässige Füllung (54) aus Keramikmaterial, Drahtmattegeflecht oder dergl. enthält.

Zusammenfassung

Ein Röhrenreaktor (2) für katalytische Reaktionen und mit einem innerhalb eines Reaktormantels (10) von einem Wärmeträger umspülten Kontaktrohrbündel (8), das sich zwischen einem reaktionsgaseintrittsseitigen und einem reaktionsgasaustrittsseitigen Rohrboden (4, 6; 60; 82) erstreckt, mit die beiden Rohrböden stirnseitig überspannenden Gaseintritts- bzw. Gasaustrittshauben (12, 14) und mit reaktionshemmenden Mitteln im Bereich des gaseintrittsseitigen Rohrbodens kennzeichnet sich dadurch, daß die reaktionshemmenden Mittel ganz oder teilweise aus einer die Rohrquerschnitte aussparenden Wärmeisolationsschicht (46; 50; 64; 80) auf zumindest einer Seite des betreffenden Rohrbodens (4; 60; 82) bestehen. Damit wird entweder der betreffende Rohrboden (4; 60; 82) gegenüber dem heißen Wärmeträger isoliert oder aber das in den Reaktor eintretende Reaktionsgas daran gehindert, mit dem vergleichsweise heißen Rohrboden in Berührung zu treten, um so schädliche Nebenreaktionen am Reaktoreintritt zu unterbinden.

(Fig. 1)



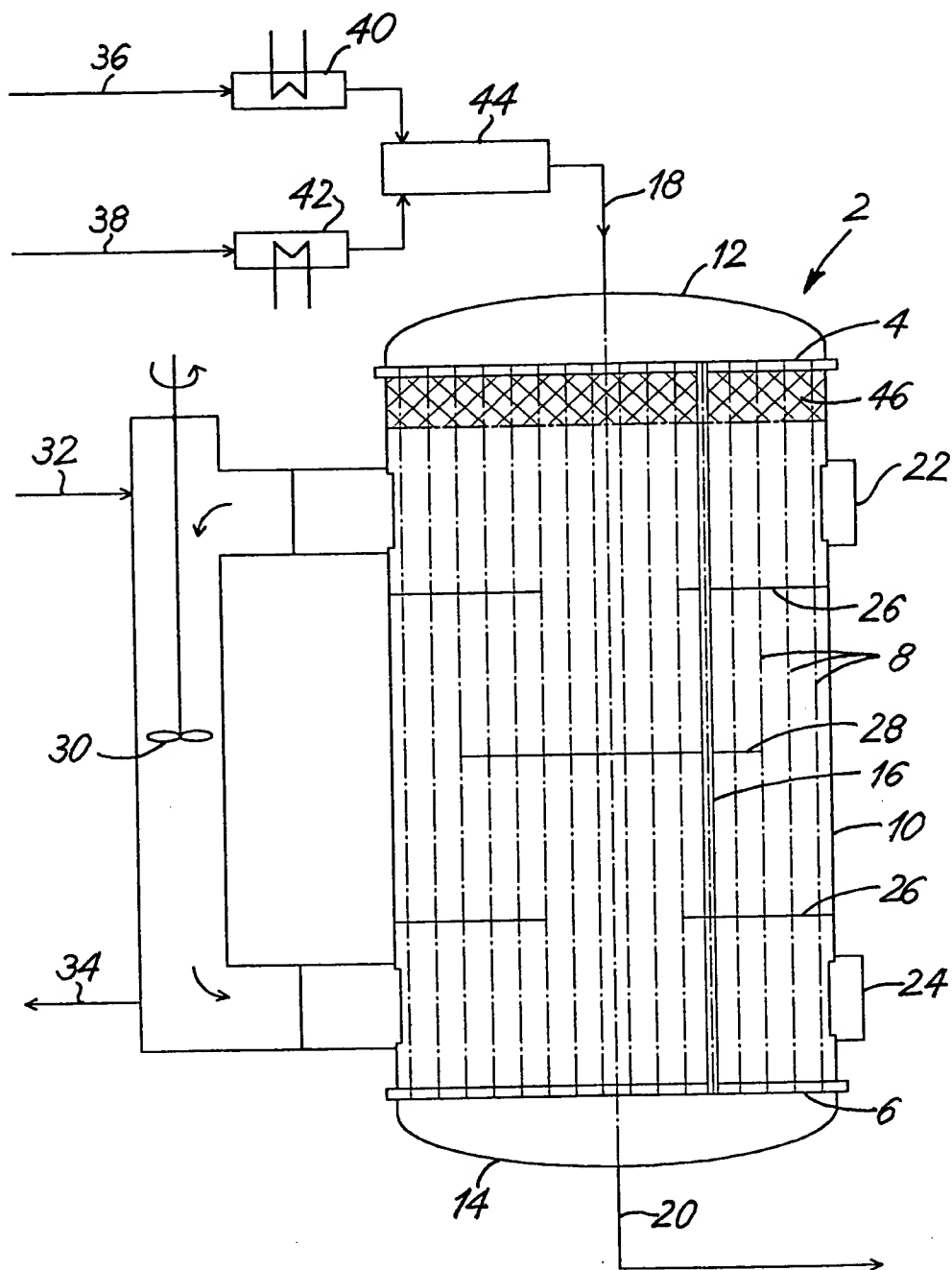


Fig. 1

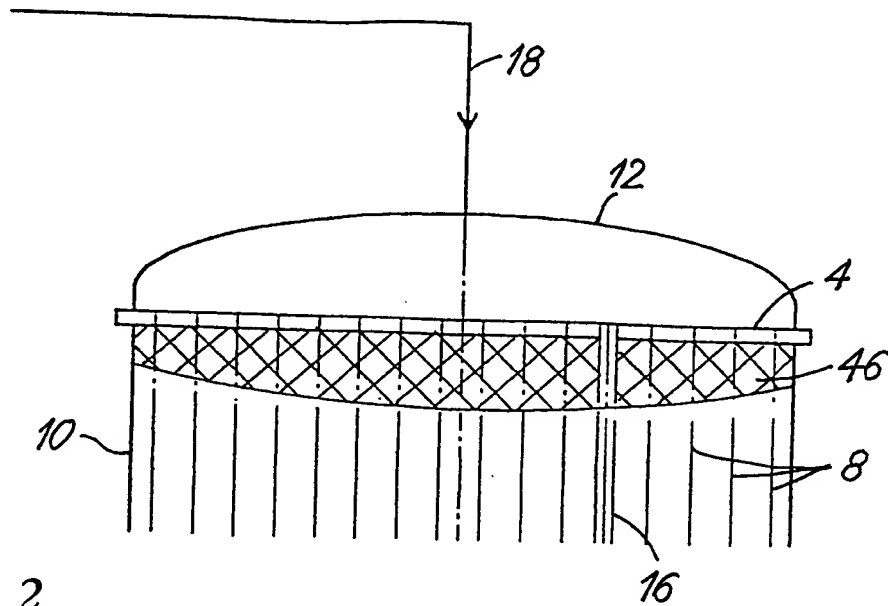


Fig. 2

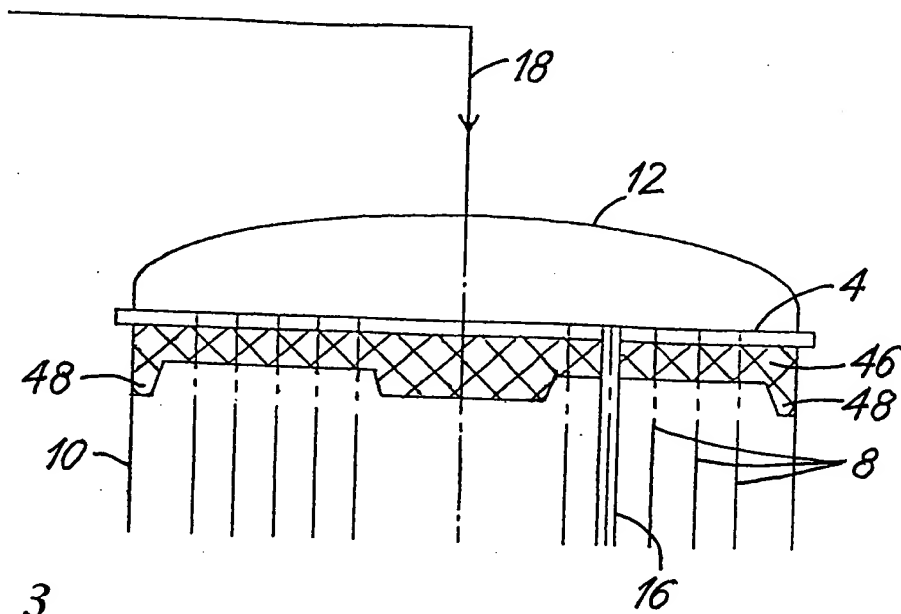
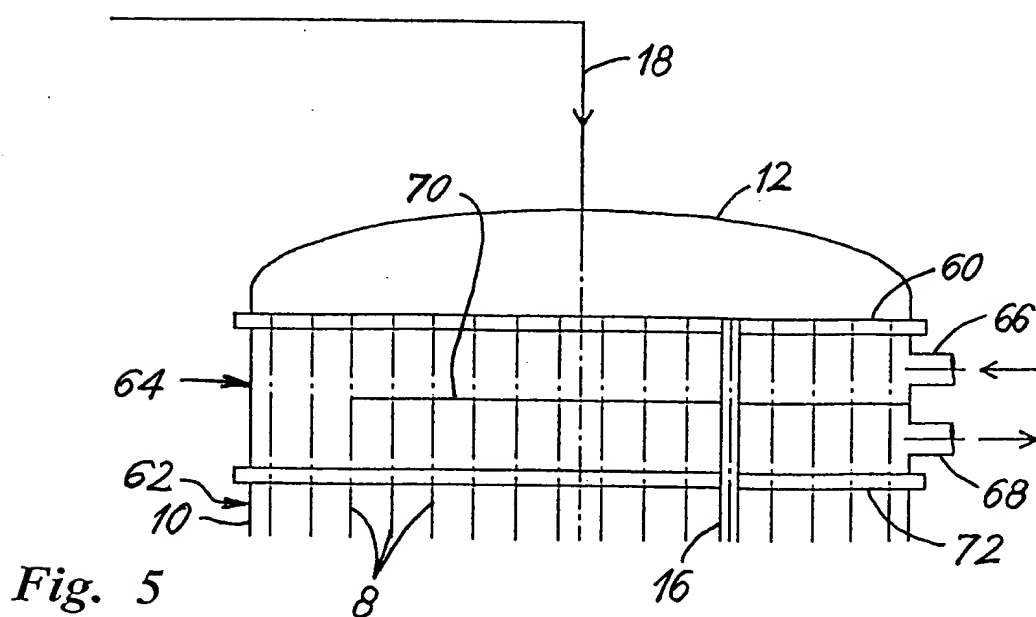
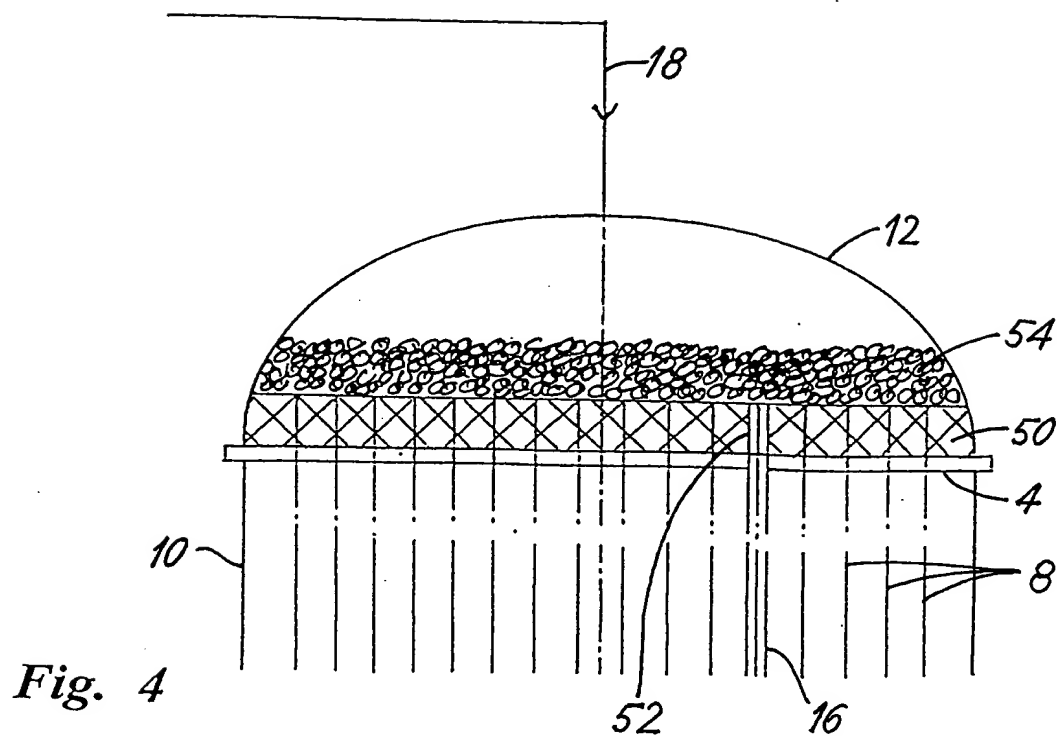


Fig. 3



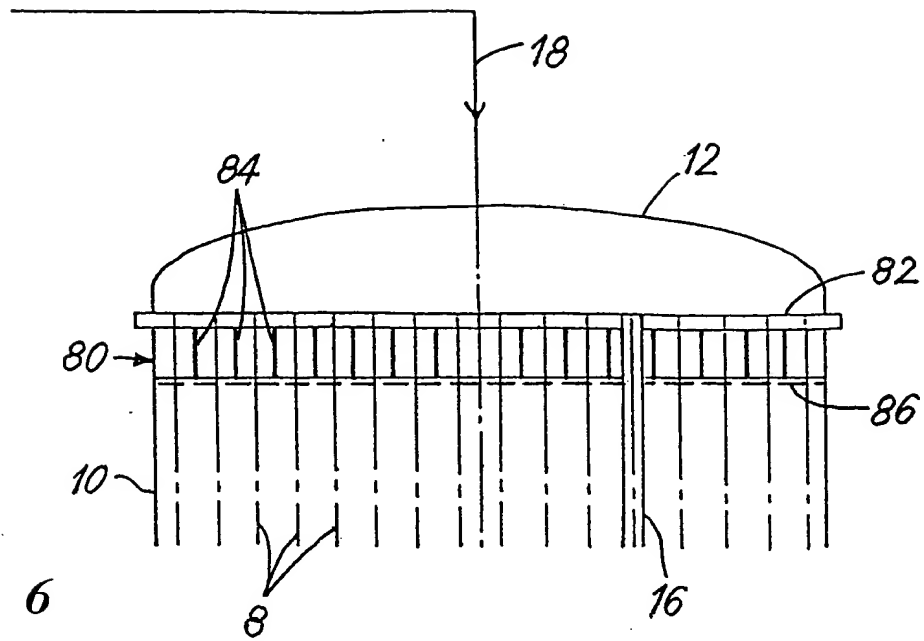


Fig. 6